

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **80106948.5**

(51) Int. Cl.³: **G 03 C 5/54**
G 03 C 7/30, G 03 C 7/32

(22) Anmeldetag: **11.11.80**

(30) Priorität: **24.11.79 DE 2947425**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.81 Patentblatt 81/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

(51) Anmelder: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Odenwälder, Heinrich, Dr.**
Am Arenzberg 37
D-5090 Leverkusen 3(DE)

(72) Erfinder: **Vetter, Hans, Dr.**
Gerstenkamp 19
D-5000 Köln 80(DE)

(72) Erfinder: **Janssens, Wilhelmus, Dr.**
Jan-van-Harcourtlaan 35
B-3220 Aarschot(BE)

(72) Erfinder: **Jaeken, Jan, Dr.**
Wouwstraat 106
Hove(BE)

(54) **Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit nicht diffundierenden Elektronendonator-Verbindungen.**

(57) Farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien mit nicht diffundierenden reduzierbaren farbgebenden Verbindungen, die im reduzierten Zustand unter den photographischen Entwicklungsbedingungen diffundierende Farbstoffe in Freiheit setzen, enthalten als wirksame Elektronendonator-Verbindungen (ED-Verbindungen) Verbindungen der folgenden Formel



EP 0 029 546 A1
 L¹, L² Methingruppen, gegebenenfalls Teil eines Ringes
 R¹ -OR², -SR², -NHR³
 R² H oder eine hydrolysierbare Gruppe
 R³ H, Alkyl, Aryl, Acyl oder zusammen mit dem in R¹ definierten Stickstoffatom, L¹ und gegebenenfalls L² ein heterocyclischer Ring
 n 1 oder 2
 X ein beliebiger organischer nicht farbiger Rest.

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Hs-kl-c

Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit nicht
diffundierenden Elektronendonator-Verbindungen

- Die Erfindung betrifft ein farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, das nicht diffundierende reduzierbare farbgebende Verbindungen enthält, die im reduzierten Zustand unter den Bedingungen der alkalischen
- 5 Entwicklung diffundierende Farbstoffe freisetzen, und das ferner als Reduktionsmittel für die farbgebenden Verbindungen oder sogenannte Elektronendonatorverbindungen (im folgenden ED-Verbindungen) reduzierende Sulfonamidverbindungen enthält.
- 10 In der DE-OS 2 809 716 sind farbgebende Verbindungen mit einer Elektronen akzeptierenden nukleophilen Vorläufergruppe beschrieben, die im reduzierten Zustand einer intramolekularen nukleophilen Verdrängungsreaktion unterliegen unter Freisetzung eines diffundierenden Farbstoffes. Die Reduktion wird durch so-
- 15 genannte Elektronendonatorverbindungen (ED-Verbindungen) bewirkt, die neben den farbgebenden Verbindungen in den Schichten vorliegen und die bei der Entwicklung bildmäßig oxidiert und damit verbraucht werden. Die verbleibende bildmäßige Verteilung der ED-
- 20 Verbindungen reagiert mit der farbgebenden Verbin-

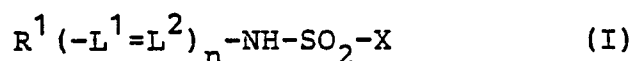
AG 1647-Europa

**BAD ORIGINAL
COMPLETE DOCUMENT**

5 dung und löst die bildmäßige Freisetzung diffundie-
render Farbstoffe aus. Bei den dort beschriebenen
ED-Verbindungen handelt es sich beispielsweise um
Derivate des Benzisoxazolons, des Hydrochinons, des
10 p-Aminophenols und der Ascorbinsäure. Um die Erzeu-
gung qualitativ hochwertiger Bilder nach dem in DE-OS
2 809 716 beschriebenen Verfahren zu ermöglichen,
müssen die ED-Verbindungen nicht nur die farbgeben-
den Verbindungen reduzieren, sondern sich selbst
15 auch durch belichtetes Silberhalogenid bzw. durch
Silberhalogenidentwickleroxidaionsprodukte oxidieren
lassen. Darüber hinaus müssen die jeweiligen Geschwin-
digkeiten der Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion in
optimaler Weise so aufeinander eingestellt sein, daß
20 die ED-Verbindung bei der Entwicklung bereits in be-
merkenswertem Umfang oxidiert ist, bevor sie ihrer-
seits die farbgebende Verbindung zu reduzieren vermag.
Die bekannten ED-Verbindungen genügen diesen Anforde-
rungen nicht in jeder Hinsicht, was sich beispiels-
weise in einer unzureichenden Farbdichte und/oder in
einem nicht hinnehmbaren Farbschleier der erzeugten
Farbübertragungsbilder äußert.

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde neue ED-Ver-
bindungen für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren
anzugeben, die hinsichtlich ihres Reduktionsvermögens
und ihrer Oxidierbarkeit den an sie gestellten Forde-
rungen genügen und die hinsichtlich der Qualität der
erzeugten Farbbilder den bekannten ED-Verbindungen
überlegen sind. Diese Aufgabe wird durch das nachste-
30 hend beschriebene farbphotographische Aufzeichnungs-
material gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und einer dieser zugeordneten Kombination aus einer nichtdiffundierenden reduzierbaren farbbegebenden Verbindung, die im reduzierten Zustand unter den alkalischen Entwicklungsbedingungen einen diffundierenden Farbstoff freizusetzen vermag, und einer Elektronendonoverbindung (ED-Verbindung), die unter den alkalischen Entwicklungsbedingungen die nichtdiffundierende reduzierbare farbbegebende Verbindung zu reduzieren vermag, dadurch gekennzeichnet, daß das Material als ED-Verbindung eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel enthält:



15 worin bedeuten

L^1, L^2 je eine gegebenenfalls substituierte Methin-
gruppe, die Glied eines wenigstens partiell
ungesättigten, vorzugsweise aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Ringsystems
20 sein kann,

R^1 $-OR^2$, $-SR^2$ oder $-NHR^3$,

R^2 Wasserstoff oder einen unter den Bedingungen
der photographischen Entwicklung hydrolysierbaren Rest, z.B. einen Acylrest,

25 R^3 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Acyl oder einen Rest,

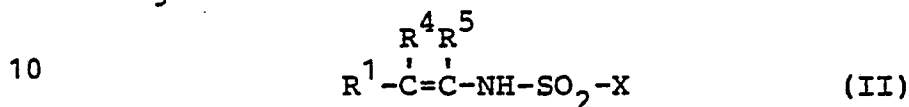
- 5 der zusammen mit dem in R^1 definierten
Stickstoffatom und L^1 gegebenenfalls unter
Einbeziehung von L^2 ein Ringsystem mit
mindestens einem 5-, 6- oder 7-gliedrigen
heterocyclischen Ring vervollständigt,
- n 1 oder 2,
- X einen beliebigen nicht farbigen organischen
Rest.

- 10 Der Rest X unterliegt, abgesehen davon, daß er nicht
farbig sein soll oder jedenfalls nicht zu einer Anfär-
bung beitragen soll, keinerlei Beschränkungen. Dies
beruht im wesentlichen darauf, daß die Wirksamkeit der
ED-Verbindungen bei der erfindungsgemäßen Verwendung
weitgehend unbeeinflußt bleibt von der Art des Restes
15 X. Dies wiederum eröffnet die Möglichkeit, daß X in
vielfältiger Weise variiert werden kann je nach Anfor-
derung. X kann beispielsweise ein relativ kleiner Mo-
lekülrest sein, der nach Abspaltung aus der ED-Ver-
bindung (als H_2N-SO_2-X) relativ gute Beweglichkeit
20 in den photographischen Schichten oder im alkalischen
Entwicklermedium aufweist, oder ein Rest, der aufgrund
seiner Größe nicht mehr beweglich ist. Im allgemeinen
werden für X solche Reste in Betracht gezogen, die
photographisch inert sind, so daß sich aus der Anwe-
25 senheit dieser Reste in den photographischen Schichten
keinerlei Beeinträchtigung der photographischen Eigen-
schaften ergibt. Man kann sich aber auch die Reaktions-
weise der erfindungsgemäßen Verbindungen in der Weise

- zu nutze machen, daß man die ED-Verbindungen mit solchen Resten X ausstattet, die in freigesetzter Form als $\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-X}$ bestimmte Wirkungen in den photographischen Schichten hervorrufen. Die Auswahl eines geeigneten Restes X gestaltet sich demnach entsprechend der gewünschten Funktion. Für X kommen somit beispielsweise nach Belieben aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls auch heterocyclische Reste in Frage, wobei die genannten Reste in vielfältigster Weise weiter substituiert sein können. Beispiele für X sind etwa Methyl, n-Hexadecyl, Dimethylamino, Phenyl, Naphthyl, p-Dodecylphenyl, p-Tolyl, 3,4-Dichlorphenyl, 4-Dodecyloxyphenyl, 3-Carboxyphenyl, 3-Aminophenyl, 4-N-n-Dodecyl-carbamoylaminophenyl.
- Falls n den Wert 2 annimmt, befinden sich die Reste R^1 und $\text{-NH-SO}_2\text{-X}$ vorzugsweise in 1,4-Stellung eines Benzolringes, der desweiteren carbocyclische oder heterocyclische Ringe ankondensiert enthalten kann. In diesem Fall sind die Reste L^1 und L^2 jeweils zweimal in alternierender Abfolge vorhanden, wobei die beiden durch das gleiche Symbol (L^1 , L^2) dargestellten Methingruppen nicht notwendigerweise identisch sein müssen, was die jeweilige Substitution betrifft. Bevorzugt nimmt n aber den Wert 1 an, so daß man es mit Verbindungen zu tun hat, bei denen R^1 und die Gruppe $\text{-NH-SO}_2\text{-X}$ an verschiedene Kohlenstoffatome einer Vinylengruppe gebunden sind. Letztere kann für sich Bestandteil eines

wenigstens partiell ungesättigten, vorzugsweise aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Ringes sein, der vorzugsweise 5, 6 oder 7 Ringglieder in Gestalt von Kohlenstoff- oder Heteroatomen aufweist, und der weitere Ringe in ankondensierter Form enthalten kann. Derartige Ringe können gegebenenfalls auch den Rest R^1 in die Ringbildung mit einbeziehen.

Geeignet sind beispielsweise ED-Verbindungen der folgenden Formel



worin bedeuten:

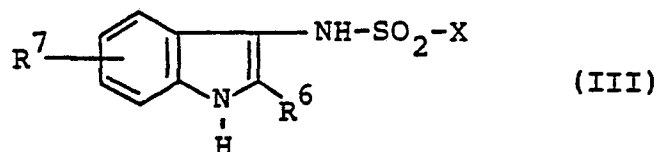
R^1 $-OR^2$, $-SR^2$, $-NHR^3$,

R^2 Wasserstoff oder einen unter den Bedingungen der photographischen Entwicklung hydrolysierbaren Rest, z.B. einen Acylrest,

R^3 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Acyl oder einen Rest, der zusammen mit R^4 oder mit R^5 oder mit R^4 und R^5 ein Ringsystem mit mindestens einem 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring vervollständigt,

R^4 Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl, Aryl, Acyl oder einen heterocyclischen Rest, einschließlich solcher Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder heterocyclischer Reste, die zusammen mit wenigstens

- 5 einem der Reste R^1 und R^5 ein Ringsystem mit mindestens einem 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring vervollständigen, oder ein Stickstoffatom mit zwei Substituenten, von denen der eine ein Wasserstoffatom ist oder ein Alkyl-, Aryl- oder Acylrest, einschließlich solcher Alkyl-, Aryl- oder Acylreste, die zusammen mit R^1 einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heteroring mit mindestens einem Stickstoffatom vervollständigen, und von denen der andere ein Wasserstoffatom ist oder ein Rest, der zusammen mit R^5 einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heteroring mit mindestens einem Stickstoffatom vervollständigt, wobei die beiden Substituenten am Stickstoffatom nicht gleichzeitig Wasserstoff sein können,
- 10
- 15
- 20 R^5 Wasserstoff oder einen Rest, der zusammen mit R^1 einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen stickstoffhaltigen Ring oder zusammen mit R^4 einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring vervollständigt,
- X einen beliebigen nicht farbigen organischen Rest.
- 25 Besonders geeignet sind ED-Verbindungen der folgenden Formel (III)



worin bedeuten

- X einen beliebigen nichtfarbigen organischen Rest,
- 5 R⁶ Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl, Aryl, Carbamoyl oder Sulfonylamino (-NH-SO₂-R, wobei R = Alkyl, Aryl oder Aralkyl),
- 10 R⁷ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Halogen, z.B. Cl, NO₂, CN, COOH, COOR, Carbamoyl, SO₃H, Sulfamoyl, Acylamido, OH, OR, Acyloxy, wobei R = Alkyl, Aryl, Aralkyl. R⁷ kann auch zwei oder mehrere gleiche oder verschiedene der genannten, von Wasserstoff verschiedene Substituenten bedeuten, wobei zwei derartige
- 15 Substituenten einen ankondensierten Benzol vervollständigen können.

Bei den erwähnten Alkylresten kann es sich um geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit beispielsweise 1 bis 22 C-Atomen handeln, z.B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, n-Octyl, N-Dodecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl. Bei den erwähnten Arylresten handelt es sich insbesondere um Phenyl, das gegebenenfalls weiter substituiert ist, z.B. mit Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Hydroxyl, Halogen, Acylamino. Beispielsweise kann eine als R⁶ vorhandene Phenylgruppe eine

- Hydroxylgruppe vorzugsweise in p- oder o-Stellung enthalten oder einen Substituenten der vorgenannten Art mit vorzugsweise längerem Alkylrest. Bei den erwähnten Aralkylresten handelt es sich insbesondere um Benzyl.
- 5 Bei den erwähnten Carbamoyl- oder Sulfamoylresten kann es sich um unsubstituierte Carbamoyl- und Sulfamoylreste handeln oder auch um substituierte, bei denen am Stickstoffatom ein oder zwei Substituenten in Form von Alkyl, Aryl oder Aralkylresten anstelle von Wasserstoffatomen vorhanden sind. Die erwähnten Acylreste, die beispielsweise in den Substituenten R^2 , R^3 und R^4 oder in den bei der Definition von R^6 und R^7 als Substituent erwähnten Gruppen Acylamido und Acyloxy
- 10 vorhanden sind, leiten sich beispielsweise ab von organischen aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren sowie von Carbaminsäuren, Sulfaminsäuren oder Kohlensäurehalbestern, wie Acetyl, Benzoyl, p-Toluolsulfonyl, N-Phenylcarbamoyl, N-n-Octadecylsulfamoyl oder Phenoxycarbonyl.
- 15
- 20 Beispiele für Ringe, die durch R^1 und R^4 vervollständigt werden, sind Diazolin- und Diazinonringe und davon abgeleitete benzokondensierte Ringsysteme. Ein Beispiel für Ringe, die durch R^1 und R^5 vervollständigt werden, ist das Indolringsystem. Beispiele für Ringe, die durch R^4 und R^5 vervollständigt werden, sind Benzol- und Pyrazolringe sowie das Naphthalinringsystem.
- 25

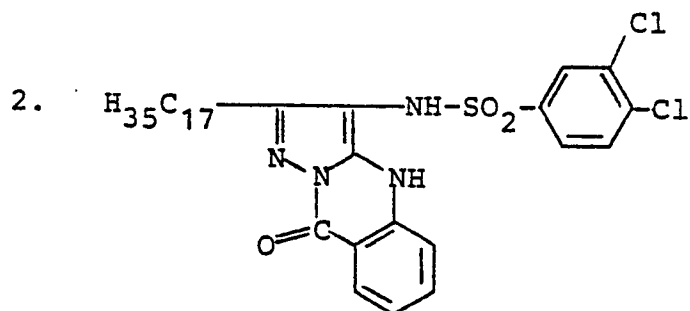
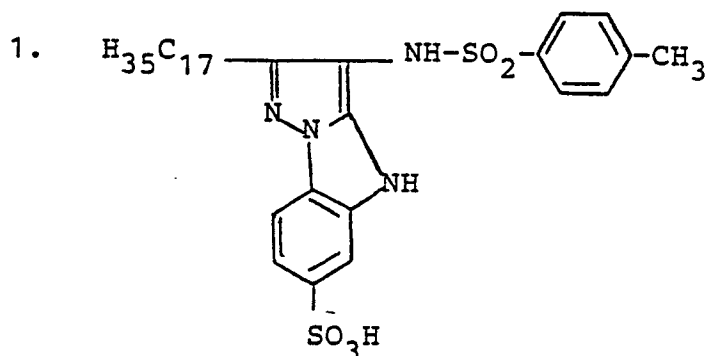
Vorzugsweise ist die Gesamtheit der in einer erfindungsgemäßen ED-Verbindung vorhandenen Substituenten so beschaffen, daß die ED-Verbindung nicht diffundierend

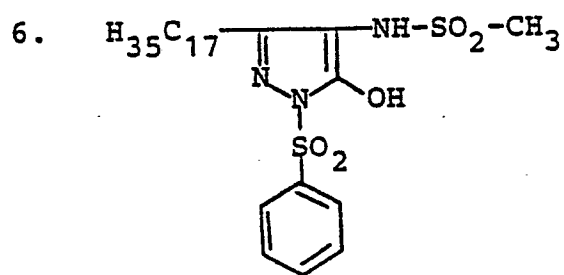
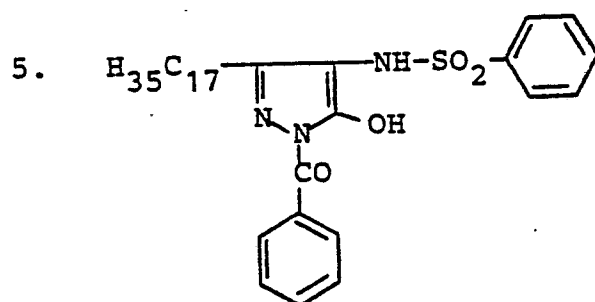
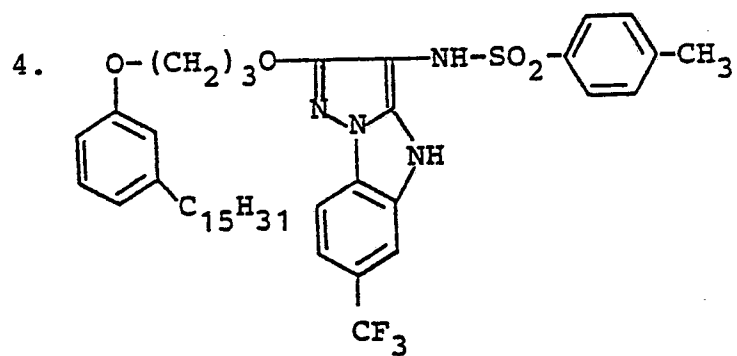
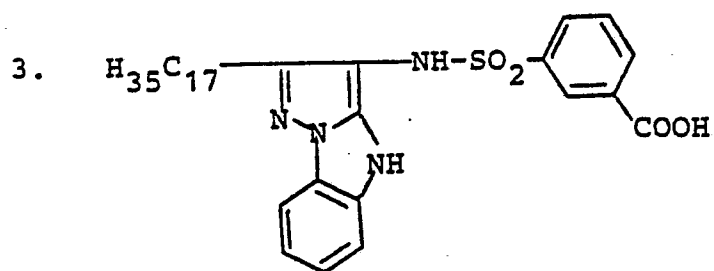
in photographische Schichten eingelagert werden kann. Hierzu enthält beispielsweise mindestens einer der vorhandenen Substituenten z.B. in ED-Verbindungen der Formel (II) mindestens einer der Reste R^1 , R^4 und R^5 oder
5 ein Substituent an einem durch mindestens 2 der genannten Reste vervollständigten Ring, oder auch die Gruppe X einen diffusionsfestmachenden Rest. Eine diffusionsfeste Einlagerung der ED-Verbindungen ist deshalb besonders erwünscht, weil die ED-Verbindungen in
10 einer bestimmten Mengenrelation zu den zugehörigen, nicht diffundierenden, reduzierbaren, farbgebenden Verbindungen eingesetzt werden, die sich möglichst auch während einer längeren Lagerung des photographischen Aufzeichnungsmaterials nicht wesentlich ändern soll.

15 Als diffusionsfestmachende Reste sind solche Reste anzusehen, die es ermöglichen, die erfindungsgemäßen Verbindungen in den üblicherweise bei photographischen Materialien verwendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzulagern. Hierzu sind vorzugsweise
20 organische Reste geeignet, die im allgemeinen gradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppen und gegebenenfalls auch carbocyclische oder heterocyclische aromatische Gruppen mit im allgemeinen 8 - 20 C-Atomen enthalten. Mit dem übrigen Molekülteil sind diese
25 Reste entweder direkt oder indirekt, z.B. über eine der folgenden Gruppen verbunden: $-NHCO-$, $-NHSO_2-$, $-NR-$; wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, $-O-$ oder $-S-$. Zusätzlich kann der diffusionsfestmachende Rest auch wasserlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z.B. Sulfogruppen oder Carboxylgruppen, die auch in anionischer
30

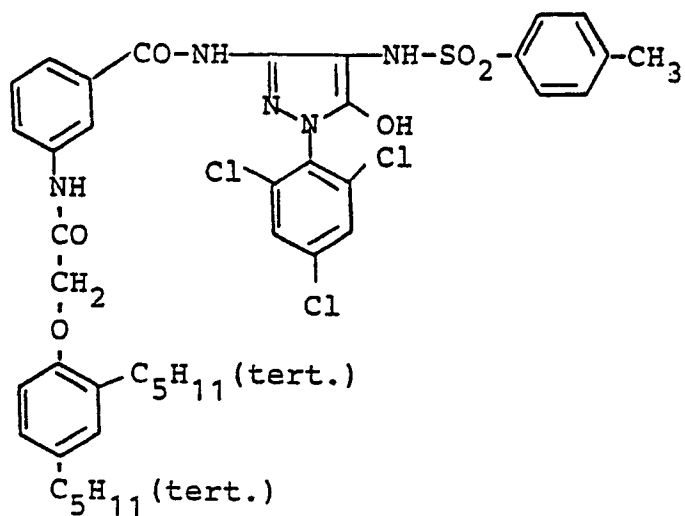
Form vorliegen können. Da die Diffusionseigenschaften von der Molekülgröße der verwendeten Gesamtverbindung abhängen, genügt es in bestimmten Fällen, z.B. wenn das verwendete Gesamtmolekül groß genug ist, oder
 5 wenn die ED-Verbindungen unter Verwendung sogenannter Ölbildner oder hochsiedender Kupplerlösungsmittel in emulgierter Form in die Schichten eingearbeitet werden, als "diffusionsfestmachende Reste" auch kürzerkettige Reste, z.B. Isoamyl- oder tert.-Butylreste, zu
 10 verwenden.

Beispiele für erfindungsgemäße ED-Verbindungen sind etwa die folgenden:

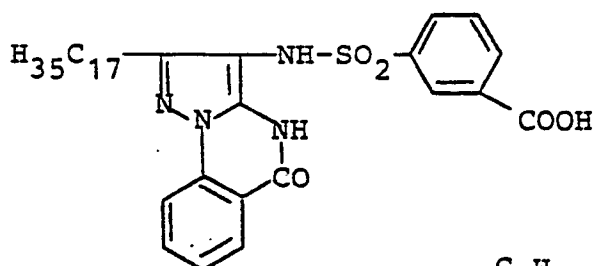




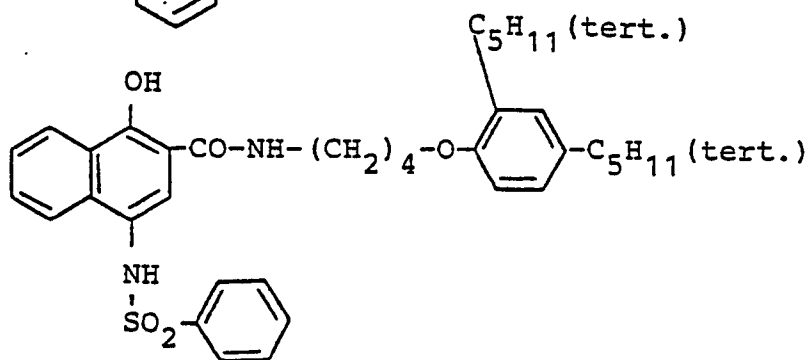
7.



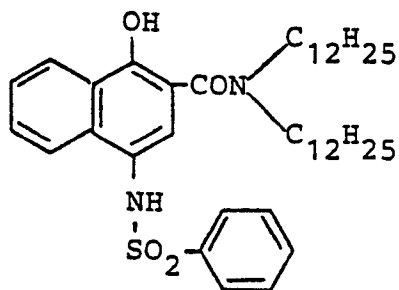
8.



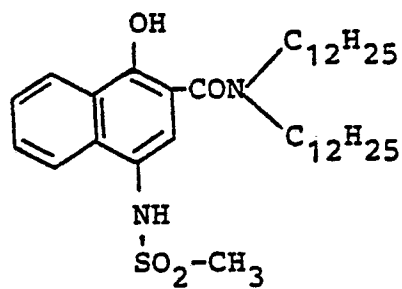
9.



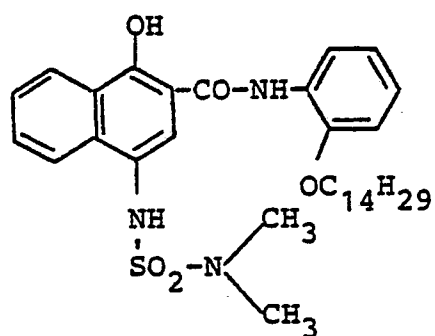
10.



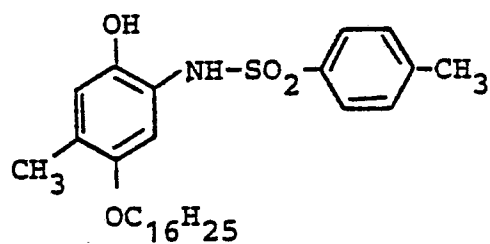
11.



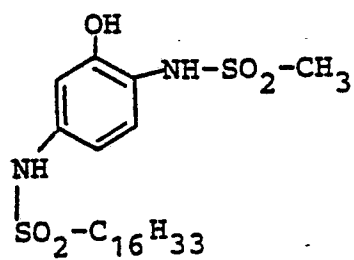
12.



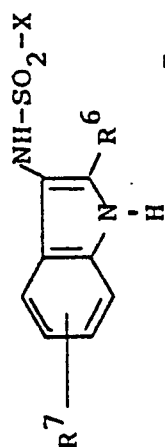
13.

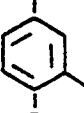
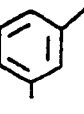
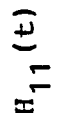
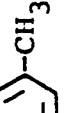
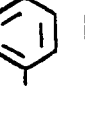
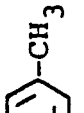
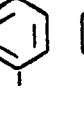
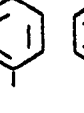
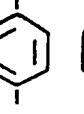


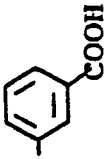
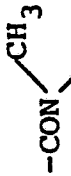
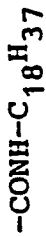
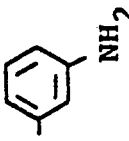
14.



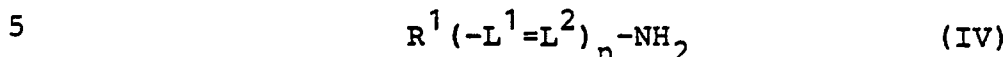
Verbindungen der Formel (III)



Nr.	R ⁶	R ⁷	X
15	-CONH-(CH ₂) ₄ -O- 	5-OCH ₃	
16	 -OC ₁₆ H ₃₃	 C ₅ H ₁₁ (t)	
17		5-NH-SO ₂ - 	-C ₁₆ H ₃₃
18		H	-C ₁₆ H ₃₃
19		H	-  -NHCONHC ₁₂ H ₂₅
20		H	-  -NHCOC ₁₁ H ₂₃
21		5-NHCOC ₁₁ H ₂₃	-  -CH ₃
22		5-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃	-  -CH ₃

Nr.	R ⁶	R ⁷	X
23		5-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃	-C ₁₆ H ₃₃
24		5-NHCOC ₁₁ H ₂₃	-CH ₃
25	-CH ₃	5-NHCOC ₁₁ H ₂₃	-C ₁₆ H ₃₃
26		H	
27		5-OCH ₃	-C ₁₆ H ₃₃
28		5-OCH ₃	

Die Herstellung der erfindungsgemäßen ED-Verbindungen erfolgt nach an sich bekannten Methoden, indem beispielsweise zunächst in bekannter Weise die Verbindungen der allgemeinen Formel IV hergestellt werden



wobei R^1 , L^1 , L^2 und n in der angegebenen Weise definiert sind, und anschließend die Verbindungen der Formel (IV) in ebenfalls bekannter Weise sulfonyliert werden. Verfahren zur Herstellung der Zwischenprodukte der Formel (IV) sind beispielsweise beschrieben in DE-OS
10 2 242 762, DE-OS 2 406 664, DE-OS 2 505 248, DE-OS 2 613 005 und DE-OS 2 645 656.

Nachstehend ist als Beispiel die Herstellung der Verbindung Nr. 23 beschrieben.

15 Verbindung Nr. 23

1) 5-Hexadecylsulfonylamino-2-phenyl-indol

20,8 g 5-Amino-2-phenyl-indol werden in 200 ml Pyridin gelöst und mit 32,45 g Hexadecylsulfonylchlorid versetzt. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird auf Zugabe von Wasser ein Niederschlag erhalten, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Der Niederschlag wird in Methanol kalt verrührt, abgesaugt und danach aus Ethanol umkristallisiert unter Zusatz einer gesättigten wäßrigen Natriumdithionitlösung. Der Niederschlag

wird abgesaugt, mit Wasser und wenig Methanol gewaschen und getrocknet. Es werden so 47,4 g der obengenannten Verbindung erhalten.

2) 5-Hexadecylsulfonylamino-3-nitroso-2-phenylindol

5 42 g der nach 1) erhaltenen Verbindung werden in
400 ml Eisessig angeschlämmt und unter Rühren wer-
den 11,76 g NaNO_2 gelöst in 11 ml Wasser tropfen-
weise zugegeben. Es wird 2 Stunden nachgerührt,
der Niederschlag danach abgesaugt, in Wasser ver-
10 rührt, abgesaugt, nochmals in Methanol verrührt,
abgesaugt und getrocknet. Es werden so 42,5 g der
obengenannten Verbindung erhalten.

3) 3-Amino-5-hexadecylsulfonylamino-2-phenylindol

15 42,5 g der unter 2) erhaltenen Verbindung werden
fein gesiebt in 400 ml Methanol suspendiert und
unter Rühren mit 34,8 g Na-dithionit gelöst in
150 ml Wasser versetzt. Die Suspension wird 4
Stunden bei 50°C gerührt, wobei durch Zugabe von
2 n NaOH pH 9 - 10 eingestellt wird. Nach Erkal-
20 ten der Reaktionsmischung wird der Niederschlag
abgesaugt und mit Wasser, danach mit Methanol,
gewaschen. Nach Trocknen werden 38 g der obenge-
nannten Verbindung vom Schmelzpunkt 182 - 183°C
erhalten.

4) 3,5-Bis-hexadecylsulfonylamino-2-phenylindol

10,2 g der unter 3) erhaltenen Verbindung in
100 ml Pyridin werden unter Rühren mit 6,6 g
Hexadecylsulfochlorid versetzt und das Gemisch
5 3 Stunden gerührt. Durch Zugabe von Wasser wird
ein Niederschlag erhalten, der abgesaugt, mit
Wasser gewaschen und danach mit 100 ml Methylen-
chlorid zu einer Suspension verrührt wird.
Nach Zugabe von Methanol wird der Niederschlag
10 abgesaugt und getrocknet. Es werden 14,4 g der
obengenannten Verbindung (Verbindung 23) mit dem
Schmelzpunkt 210 - 212°C erhalten.

Die erfindungsgemäßen ED-Verbindungen, sind den be-
kannten ED-Verbindungen, z.B. Ascorbylpalmitat, in-
15 sofern überlegen, als sich mit ihnen höhere Maximal-
farbdichten und geringere Minimalfarbdichten (Schleier)
erzeugen lassen.

Einige der erfindungsgemäßen ED-Verbindungen sind be-
schrieben in Research Disclosure 17 842, Februar 1979.
20 Sie werden dort als sogenannte "scavenger compounds"
bezeichnet, die mit den eingesetzten farbgebenden Ver-
bindungen um das Entwickleroxidaionsprodukt konkurrie-
ren ("competer"). Die dort in Betracht gezogenen farb-
gebenden Verbindungen müssen daher anders als in der
25 vorliegenden Erfindung in einer durch Entwickleroxida-
tionsprodukte oxidierbaren Form vorliegen. Im Gegen-
satz dazu werden bei der vorliegenden Erfindung farb-
gebende Verbindungen eines anderen Typs verwendet, näm-

lich solche, die zunächst einer Reduktion unterworfen werden müssen, bevor sie einen diffundierenden Farbstoff freisetzen. Als Reduktionsmittel dienen erfindungsgemäß die ED-Verbindungen. Es konnte aus der obengenannten
5 Publikation nicht hergeleitet werden, daß die beschriebenen Verbindungen in der Lage sein würden, die hier erfindungsgemäß verwendeten reduzierbaren farbgebenden Verbindungen zu reduzieren und zwar dies in einer gewünschten abgestuften Reaktivität. Erfindungsgemäß soll
10 nämlich die ED-Verbindung zunächst mit den angebotenen Entwickleroxidaionsprodukten reagieren, bevor eine nennenswerte Reaktion mit der farbgebenden Verbindung stattfindet. Auf diese Weise wird erreicht, daß die vorhandene ED-Verbindung an den Stellen, wo starke Silber-
15 halogenidentwicklung stattfindet, weitgehend verbraucht wird, während sie an den übrigen Stellen durch Reaktion mit der farbgebenden Verbindung diffundierenden Farbstoff freisetzt. Bei Verwendung von Negativemulsionen wird somit an den belichteten Stellen die ED-Verbindung
20 verbraucht und an den nicht belichteten Stellen diffundierender Farbstoff freigesetzt. Es entsteht ein positives Diffusionsbild.

Als nichtdiffundierende reduzierbare farbgebende Verbindungen, die mit den erfindungsgemäßen ED-Verbindungen in Kombination verwendet werden können, eignen sich
25 beispielsweise die sogenannten BEND-Verbindungen der DE-OS 2 809 716 (BEND = "ballasted electron-accepting nucleophilic displacement"). Diese Verbindungen erfordern zur Farbstoff-Freisetzung eine durch die Reduktion ermöglichte intramolekulare nucleophile Verdrän-
30

gungsreaktion. Ein anderer Typ von ebenfalls geeigneten nichtdiffundierenden reduzierbaren farbgabenden Verbindungen ist Gegenstand der offengelegten europäischen Patentanmeldung 0 004 399.

- 5 Das erfindungsgemäße farbphotographische Aufzeichnungsmaterial enthält nun bei monochromatischen Verfahren mindestens eine, bei Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger Bilder in der Regel mindestens drei bilderzeugende Schichteinheiten, von denen jede mindestens eine
10 lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und eine dieser zugeordnete Kombination aus einer nichtdiffundierenden reduzierbaren farbgabenden Verbindung und einer Elektronendonorverbindung enthält, wobei in mindestens einer Schichteinheit eine erfindungsgemäße ED-
15 Verbindung verwendet wird. In der Regel ist eine der Schichteinheiten überwiegend für blaues Licht empfindlich, eine weitere für grünes Licht und eine dritte für rotes Licht, wobei die zugeordneten farbgabenden Verbindungen jeweils komplementärfarbige Bildfarbstoffe
20 liefern.

- Unter "Zuordnung" und "zugeordnet" wird verstanden, daß die gegenseitige Anordnung von Silberhalogenidemulsionen, ED-Verbindung und farbgabender Verbindung von solcher Art ist, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich
25 ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem gebildeten Silberbild und dem Verbrauch an ED-Verbindung einerseits sowie zwischen der nicht verbrauchten ED-Verbindung und der farbgabenden Verbindung andererseits zuläßt, so daß in Übereinstimmung mit dem nicht entwik-

kelten Silberhalogenid eine bildweise Verteilung von diffundierendem Farbstoff erzeugt wird. Hierzu müssen lichtempfindliches Silberhalogenid, farbgebende Verbindung und ED-Verbindung nicht notwendigerweise in der selben Schicht vorliegen; sie können auch in zueinander benachbarten Schichten untergebracht sein, die jeweils der gleichen Schichteinheit angehören. Zweckmäßigerweise sind zwischen verschiedenen Schichteinheiten Trennschichten vorhanden, die Verbindungen enthalten können, die mit diffundierenden Entwicklungsprodukten zu reagieren und deren Diffusion aus einer Schichteinheit in eine andere zu unterbinden vermögen. Dies trägt dazu bei, daß die Zuordnung jeweils auf eine Schichteinheit begrenzt bleibt. Derartige Verbindungen sind bekannt, hierfür eignen sich beispielsweise nicht diffundierende Hydrochinonderivate sowie beispielsweise die in der oben erwähnten Publikation Research Disclosure No. 17 842 beschriebenen "scavenger compounds". Nicht zuletzt können auch die erfindungsgemäßen ED-Verbindungen diese Funktion übernehmen, wenn sie in eine Trennschicht zwischen verschiedenen Schichteinheiten eingelagert werden.

Die Wechselwirkung zwischen dem belichteten Silberhalogenid und der nicht diffundierenden ED-Verbindung wird im allgemeinen durch die oxidierte Form des zur Anwendung gelangenden Silberhalogenidentwicklungsmittels bewerkstelligt. Letzteres wird bei der Entwicklung bildmäßig oxidiert und das Oxidationsprodukt ist seinerseits in der Lage, die ED-Verbindung zu oxidieren und damit der Reaktion mit der farbgebenden Verbindung zu entziehen. Die Wechselwirkung zwischen der nicht oxidier-

ten ED-Verbindung und der farbgebenden Verbindung wiederum wird durch sogenannte Elektronenübertragungsmittel gefördert. Diese Elektronenübertragungsmittel sind vorzugsweise diffusionsfähig und zu einer reversiblen Aufnahme und Abgabe von Elektronen befähigt. In der Regel sind sie identisch mit den zur Anwendung gelangenden Silberhalogenidentwicklungsmitteln.

Typische geeignete Elektronenübertragungsmittel sind beispielsweise Hydrochinonverbindungen, z.B. Hydrochinon, 2,5-Dichlorhydrochinon und 2-Chlorhydrochinon; Aminophenolverbindungen wie beispielsweise 2-Aminophenol, N-Methylaminophenol, 3-Methyl-4-aminophenol sowie 3,5-Dibromaminophenol; Brenzkatechinverbindungen, wie beispielsweise Brenzkatechin, 4-Cyclohexylbrenzkatechin, 3-Methoxybrenzkatechin und 4-(N-Octadecylamino)-brenzkatechin; Phenylendiaminverbindungen, wie beispielsweise N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 3-Methyl-N,N-diethyl-p-phenylendiamin, 3-Methoxy-N-ethyl-N-hydroxyethyl-p-phenylendiamin sowie N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird als Elektronenübertragungsmittel eine 3-Pyrazolidonverbindung verwendet, nämlich beispielsweise:

1-Phenyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3-pyrazolidon, 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon; 1-m-Tolyl-3-pyrazolidon, 1-p-Tolyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon;

zolidon, 1-Phenyl-4,4-bis-(hydroxymethyl)-3-pyrazolidon, 1,4-Dimethyl-3-pyrazolidon, 4-Methyl-3-pyrazolidon, 4,4-Dimethyl-3-pyrazolidon, 1-(3-Chlorphenyl)-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-(3-Chlorphenyl)-3-pyrazolidon, 1-(4-Chlorphenyl)-3-pyrazolidon, 1-(4-Tolyl)-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-(2-Tolyl)-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-(4-Tolyl)-4-hydroxymethyl-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-(3-Tolyl)-3-pyrazolidon, 1-(3-Tolyl)-4,4-dimethyl-3-pyrazolidon, 1-(2-Trifluorethyl)-4,4-dimethyl-3-pyrazolidon und 5-Methyl-3-pyrazolidon.

Auch läßt sich eine Kombination von verschiedenen Elektronenübertragungsmitteln verwenden, z.B. eine Kombination, wie sie in US 3 039 869 beschrieben ist.

Die Entwicklerverbindungen können in der Entwicklungsflüssigkeit zur Anwendung gebracht werden oder können mindestens teilweise in irgendeiner Schicht oder Schichten des photographischen Aufzeichnungsmaterials untergebracht werden, z.B. in einer oder mehreren Silberhalogenidemulsionsschichten, Schichten, in denen die Bildfarbstoffe liefernden Verbindungen untergebracht werden, Zwischenschichten, Bildempfangsschichten und dergleichen.

Die im Einzelfalle optimale Elektronenübertragungsverbindung hängt natürlich von der im Einzelfalle verwendeten ED-Verbindung ab, sowie der nicht diffundierenden reduzierbaren fargebenden Verbindung sowie den Entwicklungsbedingungen des verwendeten Aufzeichnungsmaterials.

Die nichtdiffundierende reduzierbare fargebende Ver-

bindung wird in einer Schicht in der Regel in einer solchen Menge verwendet, die ausreicht um ein Farbbild mit möglichst hoher maximaler Farbdichte zu erzeugen, beispielsweise in einer Menge von $1 - 20 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/m}^2$.

5 Die erfindungsgemäße ED-Verbindung ist in der Menge an diejenige der farbgebenden Verbindung angepaßt. Sie soll groß genug sein um eine möglichst hohe maximale Farbdichte zu erzielen, d.h. um eine möglichst vollständige Reduktion der farbgebenden Verbindung bewirken zu können. Andererseits soll sie auch nicht wesentlich höher sein als hierzu erforderlich, so daß sie an den belichteten Stellen durch die Entwicklung des belichteten Silberhalogenids möglichst vollständig verbraucht werden kann. Die im Einzelfall günstigsten Mengenverhältnisse zwischen Silberhalogenid, ED-Verbindung und farbgebender Verbindung werden zweckmäßigerweise anhand von Routineversuchen ermittelt. Brauchbare Ergebnisse können beispielsweise erhalten werden, wenn die Menge der ED-Verbindung jeweils in Abhängigkeit von der Menge der farbgebenden Verbindung zwischen $0,2 \cdot 10^{-3}$ und $4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/m}^2$ beträgt.

Zur Durchführung des Farbstoffdiffusionsübertragungsverfahrens, wird in der Regel ein lichtempfindliches Element verwendet, das eine oder mehrere Silberhalogenidemulsionschichteinheiten sowie die diesen zugeordneten nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen und ED-Verbindungen enthält, und ein Bildempfangselement, in dem durch die bildmäßige Übertragung diffundierender Farbstoffe das gewünschte Farbbild erzeugt wird. Hierzu ist es erforderlich, daß zwischen dem lichtempfindlichen

Element und dem Bildempfangselement mindestens während eines endlichen Zeitraumes innerhalb der Entwicklungszeit ein fester Kontakt besteht, so daß die in dem lichtempfindlichen Element als Folge der Entwicklung erzeugte bildmäßige Verteilung an diffundierenden Farbstoffen auf das Bildempfangselement übertragen werden kann. Der Kontakt kann hergestellt werden, nachdem die Entwicklung in Gang gesetzt worden ist, oder er kann bereits hergestellt worden sein, bevor die Entwicklung beginnt. Letzteres ist beispielsweise der Fall, falls zur Durchführung des Farbstoffdiffusionsübertragungsverfahrens ein sogenanntes integrales Aufzeichnungsmaterial verwendet wird, in dem das lichtempfindliche Element und das Bildempfangselement eine integrale Einheit bilden, im folgenden auch als Monoblattmaterial bezeichnet, die auch nach Beendigung des Entwicklungsvorganges weiter bestehen bleibt; d.h., eine Abtrennung des lichtempfindlichen Elementes vom Bildempfangselement ist auch nach erfolgtem Farbübertrag nicht vorgesehen. Eine solche Ausführungsform ist beispielsweise beschrieben in der DE-OS 2 019 430.

Das Bildempfangselement kann demnach Bestandteil des farbphotographischen Aufzeichnungsmaterials sein, z.B. in Gestalt einer Bildempfangsschicht, die unterhalb der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteinheiten auf einem transparenten Träger angeordnet ist, wobei sich zweckmäßigerweise zwischen der Bildempfangsschicht und den lichtempfindlichen Schichten eine lichtundurchlässige, vorzugsweise lichtreflektierende Binde- mittelschicht befindet. Die Bildempfangsschicht, die bei

einer anderen Ausgestaltung des Farbübertragungsverfahrens aber auch auf einen separaten Träger angeordnet sein kann (Bildempfangsblatt), enthält in der Regel in bekannter Weise ein basisches Beizmittel für diffundierende anionische (saure) Farbstoffe.

Als Beizmittel für saure Farbstoffe dienen vorzugsweise langkettige quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen oder tertiäre Sulfoniumverbindungen, z.B. solche, wie sie beschrieben sind in US 3 271 147 und US 3 271 148.

10 Ferner können auch bestimmte Metallsalze und deren Hydroxide, die mit den sauren Farbstoffen schwerlösliche Verbindungen bilden, verwandt werden. Die Farbstoffbeizmittel sind in der Empfangsschicht in einem der üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert, z.B. in Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, ganz oder partiell hydrolysierten Celluloseestern. Selbstverständlich können auch

15 manche Bindemittel als Beizmittel fungieren, z.B. Mischpolymerisate oder Polymerisatgemische von Vinylalkohol und N-Vinylpyrrolidon, wie beispielsweise beschrieben in der DE-AS 1 130 284, ferner solche, die Polymerisate von stickstoffhaltigen quaternären Basen darstellen, z.B. Polymerisate von N-Methyl-2-vinylpyridin, wie

20 beispielsweise beschrieben in US 2 484 430. Weitere brauchbare beizende Bindemittel sind beispielsweise Guanylhydrazonderivate von Alkylvinylketonpolymerisaten, wie beschrieben in der US 2 882 156 oder Guanylhydrazonderivate von Acylstyrol-polymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der DE-OS 2 009 498. Im allgemeinen wird man jedoch auch den zuletzt genannten

25 beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Gela-

30

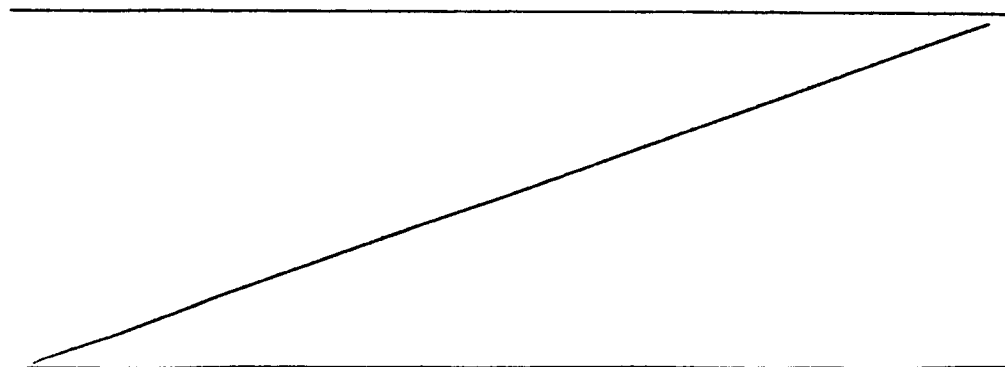
tine, zusetzen. Weitere polymere Beizmittel sind beschrieben etwa in US 3 709 690, DE-OS 2 315 304, DE-OS 2 445 782, DE-OS 2 551 786, DE-OS 2 631 521.

5 Das erfindungsgemäße farbphotographische Aufzeichnungsmaterial kann darüber hinaus noch saure Schichten und sogenannte Brems- oder Verzögerungsschichten enthalten, die zusammen ein sogenanntes Neutralisationssystem bilden. Ein solches Neutralisationssystem kann in bekannter Weise zwischen dem Schichtträger und der darauf angeordneten Bildempfangsschicht angeordnet sein oder an einer
10 anderen Stelle im Schichtverband, z.B. oberhalb der lichtempfindlichen Schichten, d.h. jenseits dieser lichtempfindlichen Schichten, von der Bildempfangsschicht aus betrachtet. Das Neutralisationssystem ist
15 normalerweise so orientiert, daß sich die Brems- oder Verzögerungsschicht zwischen der Säureschicht und der Stelle befindet, an der die alkalische Entwicklungsflüssigkeit oder -paste zur Einwirkung gebracht wird. Solche Säureschichten, Bremsschichten bzw. aus beiden bestehenden Neutralisationssysteme sind beispielsweise bekannt
20 aus US 2 584 030, US 2 983 606, US 3 362 819, US 3 362 821, DE-OS 2 455 762, DE-OS 2 601 653, DE-OS 2 716 505, DE-OS 2 601 653, DE-OS 2 716 505, DE-OS 2 816 878. Ein solches Neutralisationssystem kann in
25 bekannter Weise auch zwei oder mehrere Bremsschichten enthalten.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann in einer besonderen Ausgestaltung des weiteren eine oder mehrere für wäßrige Flüssigkeiten durchlässige pigmenthaltige

opake Schichten enthalten. Diese können zwei Funktionen erfüllen. Einerseits kann hierdurch der unerwünschte Zutritt von Licht zu lichtempfindlichen Schichten unterbunden werden und andererseits kann eine solche Pigmentschicht insbesondere, wenn ein helles oder weißes Pigment z.B. TiO_2 verwendet werden, für das erzeugte Farbbild einen ästhetisch angenehmen Hintergrund bilden. Integrale farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien mit einer solchen Pigmentschicht sind bekannt, z.B. aus US 2 543 181 und DE-AS 1 924 430. Anstelle einer vorgebildeten opaken Schicht können auch Mittel vorgesehen sein um eine solche Schicht erst im Verlauf des Entwicklungsverfahrens zu erzeugen. Entsprechend den beiden erwähnten Funktionen können derartige Pigmentschichten aus zwei oder mehreren Teilschichten aufgebaut sein, von denen eine beispielsweise ein weißes Pigment und die andere beispielsweise ein dunkles, Licht absorbierendes Pigment, z.B. Ruß, enthält.

Bei einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist das photographische Material ein integrales farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial für die Durchführung des Farbdiffusionsübertragungsverfahrens und weist beispielsweise folgende Schichtelemente auf:



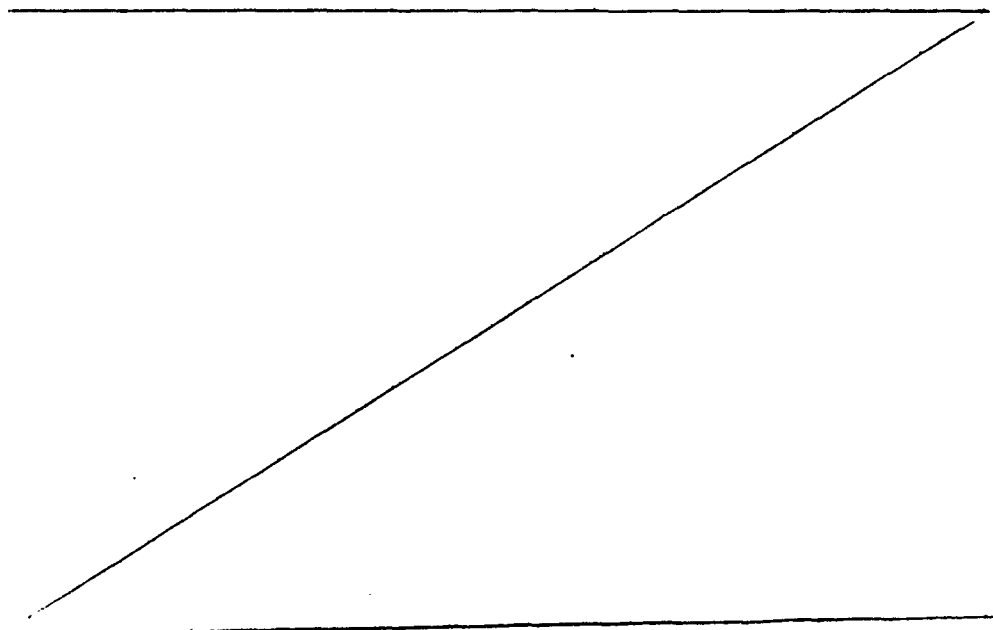
- 1) einen transparenten Schichtträger
- 2) eine Bildempfangsschicht
- 3) eine lichtundurchlässige Schicht
- 5 4) ein lichtempfindliches Element mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer dieser zugeordneten nichtdiffundierenden, farbgebenden Verbindung sowie einer ED-Verbindung
- 10 5) eine Verzögerungsschicht
- 6) eine saure Polymerschicht
- 7) einen transparenten Schichtträger

Das Monoblattmaterial kann dabei in der Weise zusammengesetzt werden, daß getrennt voneinander zwei verschiedene Teile hergestellt werden, nämlich der lichtempfindliche Teil (Schichtelemente 1 - 4) und das Abdeckblatt (Schichtelemente 5 - 7), die dann schichtseitig aufeinander gelegt und miteinander verbunden werden, gegebenenfalls unter Verwendung von Abstandsstreifen, so daß zwischen den beiden Teilen ein Raum für die Aufnahme einer genau bemessenen Menge einer Entwicklungsflüssigkeit gebildet wird. Die Schichtelemente 5 und 6, die zusammen das Neutralisationssystem bilden, können auch, allerdings in vertauschter Reihenfolge, zwischen dem Schichtträger und der Bildempfangsschicht des lichtempfindlichen Teiles angeordnet sein.

Es können weiterhin Mittel vorgesehen sein, um eine Entwicklungsflüssigkeit zwischen den lichtempfindlichen Teil und das Abdeckblatt einzuführen, z.B. in Form

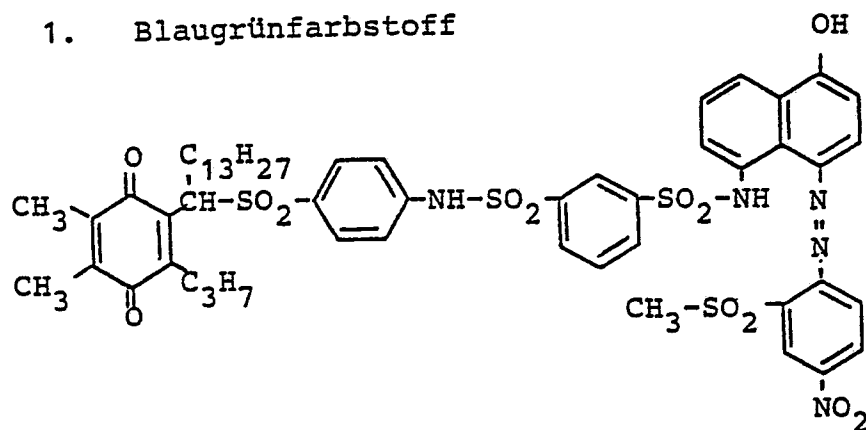
eines seitlich angeordneten, aufspaltbaren Behälters, der bei Einwirkung mechanischer Kräfte seinen Inhalt zwischen zwei benachbarte Schichten des Monoblattmaterials ergießt.

- 5 Die Entwicklerzubereitung kann außer dem wäßrigen Alkali noch Entwicklerverbindungen enthalten, die jedoch auf die Art der farbgebenden Verbindungen abzustimmen sind. Weitere mögliche Bestandteile der Entwicklerzubereitung sind Verdickungsmittel zur Steigerung der Viskosität, z.B. Hydroxyethylcellulose, Silberhalogenidlösungsmittel, z.B. Natriumthiosulfat oder eine der in
10 DE-OS 2 126 661 beschriebenen Bissulfonylalkanverbindungen, Trübungsmittel zur Erzeugung von opaken Schichten, z.B. Pigmente von TiO_2 , ZnO , Bariumstearat oder
15 Kaolin. Alternativ oder zusätzlich können einige dieser Bestandteile auch in eine oder mehrere Schichten des erfindungsgemäßen farbphotographischen Aufzeichnungsmaterials eingelagert sein.



BeispielHerstellung der Dispergate

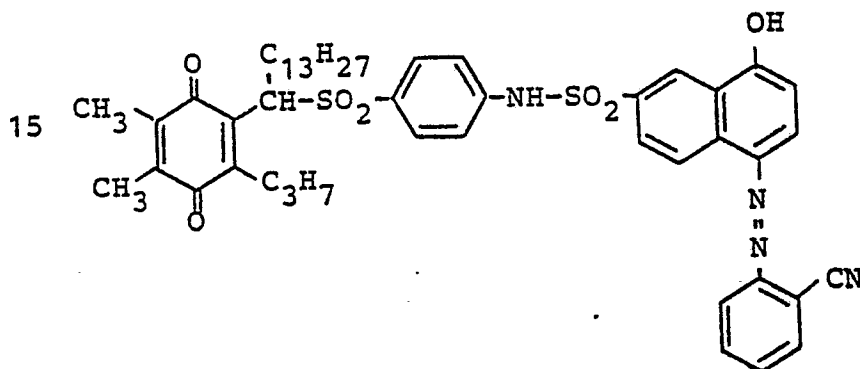
1. Blaugrünfarbstoff



- 5 81,5 ml destilliertes Wasser
 5 g Gelatine
 5 g Blaugrünfarbstoff
 3 ml Netzmittel Lomar D
 (Naphthalinsulfonat-kondensat, Handelspro-
 dukt der Fa. Nopco, USA)
 10 5 ml Isopropanol
 0,5 g Natriumacetat

Das Gemisch wird in der Sandmühle gemahlen.

2. Magenta-farbstoff



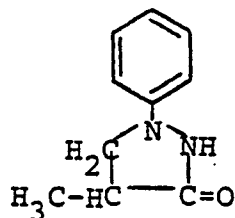
AG 1647

- 33 -

- 93 ml destilliertes Wasser
 1,9 g Gelatine
 1,9 g Magenta Farbstoff
 1,14 ml Netzmittel Lomar D
 5 1,9 ml Isopropanol
 0,5 g Natriumacetat

Das Gemisch wird in der Sandmühle gemahlen.

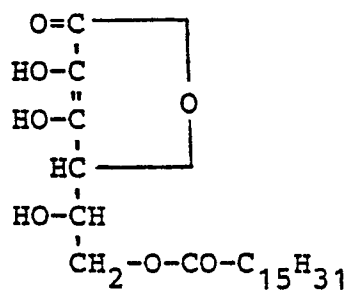
3. 4-Methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon



- 10 850 ml destilliertes Wasser
 40 g Gelatine
 100 g 4-Methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon
 10 ml Netzmittel Lomar D 40 %ig

Das Gemisch wird in der Sandmühle gemahlen.

15 4. Ascorbylpalmitat (ED-Verbindung Vergleich)



- 34 -

A { 450 ml Ethanol
50 g Ascorbylpalmitat

5

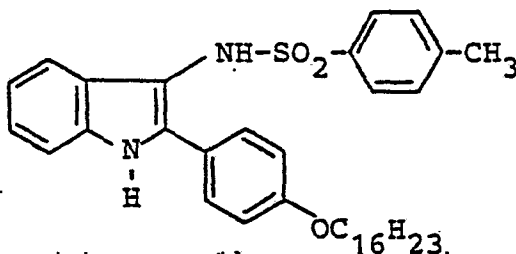
B { 1975 ml destilliertes Wasser
125 g Gelatine

C { 4,8 g NaOH
95 ml destilliertes Wasser
0,2ml Octylalkohol

10

Lösung A wird unter schnellem Rühren zu einer Mischung der Lösungen B und C eingerührt.

5. ED-Verbindung 16 (erfindungsgemäß)



15

68 ml destilliertes Wasser
4 g Gelatine
4 g ED-Verbindung 16
4 ml N-Methylpyrrolidon

20

Die ED-Verbindung 16 wird in Ethylacetat und dem N-Methylpyrrolidon aufgelöst, anschließend der aufgelösten Gelatine zugesetzt, worauf das Ethylacetat abgezogen wird.

In gleicher Weise werden auch Dispergate hergestellt von den erfindungsgemäßen ED-Verbindungen 9, 14, 17, 19, 21, 23, 24.

Herstellung der lichtempfindlichen Materialien

5 Auf einen opaken Schichtträger aus polyethylenkaschier-
tem Papier wurde eine Silberhalogenidemulsionsschicht
mit Farbstoff und ED-Verbindung aufgebracht, wie nach-
stehend für die Materialien I bis XII angegeben. Da-
rüber wurde wie folgt eine Schutzschicht mit Phenidon
10 vergossen:

	938,5 ml destilliertes Wasser
	27,5 g Gelatine
	24 g Dispergat von 4-Methyl-1-phenyl-3-pyrazoli-
	don
15	10 ml Netzmittel FT-248
	(Handelsprodukt der Fa. Bayer, Leverkusen)

Auf diese Weise wurden mehrere lichtempfindliche Mate-
rialien hergestellt, wobei für die Silberhalogenidemul-
sionsschichten folgende Gießlösungen verwendet wurden.

20 Material I

145 g Silberchloridemulsion mit 86 g AgNO_3 /kg und einem
Gelatine/Silber-Verhältnis von 1,2.
155 ml destilliertes Wasser
54 g Dispergat des Blaugrünfarbstoffes

270 g Dispergat von Ascorbylpalmitat
366 ml destilliertes Wasser

10 ml Netzmittel Hostapon-T 5 %ig
(Handelsprodukt der Fa. Hoechst)

5 Silberhalogenidemulsion, Farbstoffdispergat und Dispergat der ED-Verbindung wurden getrennt bei 40°C aufgeschmolzen. Der aufgeschmolzenen Emulsion wurde zuerst der Farbstoff und danach die ED-Verbindung und das Netzmittel zugefügt.

10 Naßauftrag: 100 g/m²
Trockenauftrag pro m²
Silberhalogenid: 1207 mg = 7 mMol
Cyanfarbstoff: 253 mg = 0,232 mMol
Ascorbylpalmitat: 497,5 mg = 1,2 mMol
15 Gelatine: 2939 mg

Material II

145 g Silberchloridemulsion
155 ml destilliertes Wasser

54 g Dispergat des Blaugrünfarbstoffes

20 117 g Dispergat der ED-Verbindung 16
119 ml destilliertes Wasser

10 ml Netzmittel Hostapon-T 5 %ig

Ansatz wie bei Material I

Naßauftrag: 60 g/m²

Trockenauftrag pro m²

5	Silberhalogenid:	1207 mg = 7	mMol
	Cyanfarbstoff:	253 mg = 0,232	mMol
	ED-Verbindung 16:	726 mg = 1,2	mMol
	Gelatine	2422 mg	

Material III

- 145 g Silberchloridemulsion
- 10 155 ml destilliertes Wasser
- 115 g Dispergat des Magentafarbstoffes
- 270 g Dispergat von Ascorbylpalmitat
- 105 ml destilliertes Wasser
- 10 ml Netzmittel Hostapon-T

15 Ansatz wie bei Material I

Naßauftrag: 80 g/m²

Trockenauftrag pro m²:

20	Silberhalogenid:	1207 mg = 7	mMol
	Magentafarbstoff:	216,6 mg = 0,230	mMol
	Ascorbylpalmitat:	497,5 mg = 1,2	mMol
	Gelatine:	2902 mg	

Material IV

- 145 g Silberchloridemulsion
- 155 ml destilliertes Wasser

AG 1647

115 g Dispergat des Magentafarbstoffes

117 g Dispergat der ED-Verbindung 16

285 ml destilliertes Wasser

10 ml Netzmittel Hostapon-T

5 Ansatz wie bei Material I

Naßauftrag: 80 g/m²

Trockenauftrag pro m²:

	Silberhalogenid:	1207 mg = 7	mMol
	Magentafarbstoff:	216,6 mg = 0,230	mMol
10	ED-Verbindung 16:	726 mg = 1,2	mMol
	Gelatine:	2385 mg	

Wie das Material II wurden auch die Materialien V - XI hergestellt, wobei anstelle der erfindungsgemäßen ED-Verbindung 16 die erfindungsgemäßen ED-Verbindungen 9, 14, 17, 19, 21, 23 und 24 in der gleichen molaren Menge eingesetzt wurden.

Wie das Material IV wurde auch das Material XII hergestellt, wobei anstelle der erfindungsgemäßen ED-Verbindung 16 die erfindungsgemäße ED-Verbindung 19 eingesetzt wurde.

Herstellung des Bildempfangsblattes

Auf einen opaken Schichtträger aus polyethylenkaschier-tem Papier wurde eine Bildempfangsschicht (Beizschicht) aufgetragen mit folgender Zusammensetzung:

- 39 -

658 ml destilliertes Wasser

72 g Gelatine

10 ml Netzmittel FC-126

(Handelsprodukt der Fa. 3 M)

5 100 ml Ethanol

22 g Hexadecyl-triphenyl-phosphoniumbromid

128 ml destilliertes Wasser

10 ml Formaldehyd 4 %ig

Naßauftrag: 65 g/m²

10 Trockenauftrag pro m²:

Gelatine: 4680 mg

Beizmittel: 1430 mg

Auf die Bildempfangsschicht wird eine Schutzschicht
aufgetragen aus folgender Gießlösung:

15 943 ml destilliertes Wasser

40 g Gelatine

10 ml Netzmittel FT-248

7 ml Formaldehyd 4 %ig

Naßauftrag: 40 g/m²

20 Trockenauftrag:

(Gelatine) 1600 mg/m².

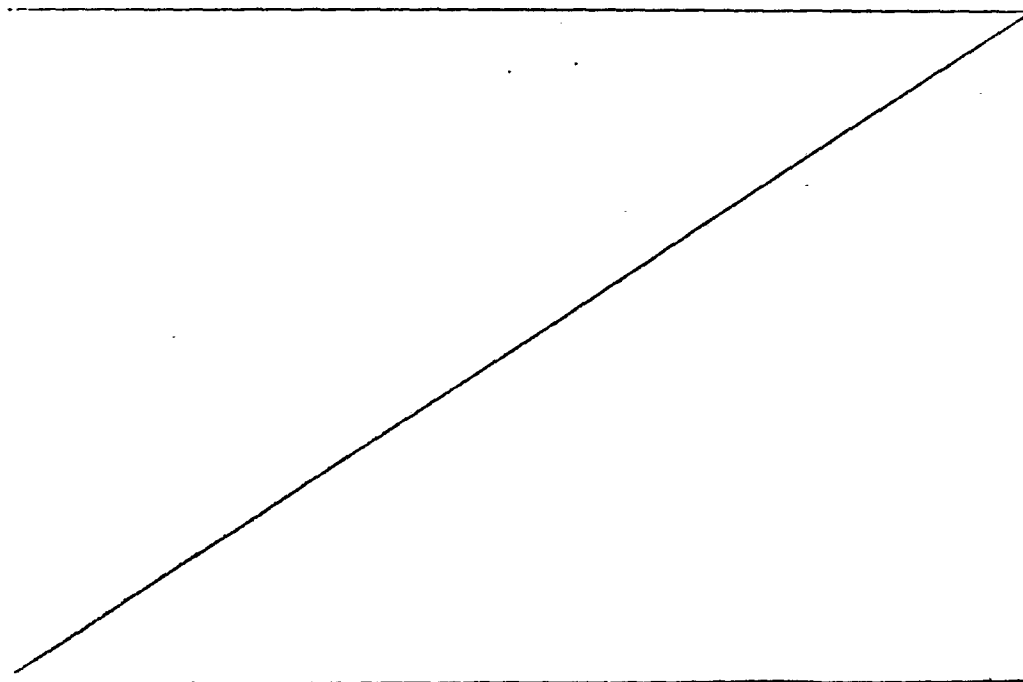
Die lichtempfindlichen Materialien I - XII wurden hinter
einem Stufenkeil 60 Sekunden mit einer 75 Watt-Glühlam-

pe belichtet und zur Entwicklung in einem kommerziellen CP 38-Gerät 1 Minute lang im Kontakt mit einem Bildempfängsblatt wie oben beschrieben, entwickelt, wobei ein Entwickler folgender Zusammensetzung verwendet wurde:

- | | |
|----|-----------------------------------|
| 5 | 7 g NaOH |
| | 25 g Na_3PO_4 |
| | 80 ml N-Methylpyrrolidon |
| | 20 ml 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol |
| | (1 %ige methanolische Lösung) |
| 10 | 5 g KBr |

auffüllen mit Wasser auf 1000 ml.

- Die erhaltenen Farbkeile wurden mit einem RD 514 Macbeth-Densitometer ausgemessen und die festgestellten Maximal- und Minimalfarbdichten sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.
- 15



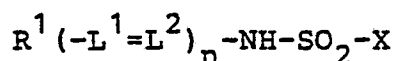
Tabelle

Material	ED-Verb.	Cyan		Magenta	
		Dmin	Dmax	Dmin	Dmax
I	AP	0,01	0,53		
II	16	0,17	1,99		
III	AP			0,03	0,14
IV	16			0,10	0,80
V	9	0,02	0,77		
VI	14	0,02	0,74		
VII	17	0,26	1,82		
VIII	19	0,14	1,85		
IX	21	0,15	1,48		
X	23	0,49	1,98		
XI	24	0,36	1,88		
XII	19			0,10	1,23

AP = Ascorbylpalmitat

Patentansprüche

1. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteinheit und einer dieser zugeordneten Kombination aus einer nichtdiffundierenden reduzierbaren farbgebenden Verbindung, die im reduzierten Zustand unter den alkalischen Entwicklungsbedingungen einen diffundierenden Farbstoff freizusetzen vermag, und einer Elektronendonoverbindung (ED-Verbindung), die unter den alkalischen Entwicklungsbedingungen die nichtdiffundierende reduzierbare farbgebende Verbindung zu reduzieren vermag, dadurch gekennzeichnet, daß das Material als ED-Verbindung eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel enthält



worin bedeuten

- L^1, L^2 je eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe ($-\overset{|}{C}=$, $=\overset{|}{C}-$), die Glied eines wenigstens partiell ungesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ringsystems sein kann,
- R^1 $-OR^2$, $-SR^2$, $-NHR^3$
- R^2 Wasserstoff oder einen unter den Bedingungen der photographischen Entwicklung hydrolysierbaren Rest

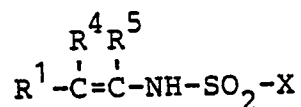
5 R^3 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Acyl oder einen Rest, der zusammen mit dem in R^1 definierten Stickstoffatom und L^1 , gegebenenfalls unter Einbeziehung von L^2 ein Ringsystem mit mindestens einem 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring vervollständigt,

n 1 oder 2,

10 X einen beliebigen nichtfarbigen organischen Rest,

wobei mindestens R^1 , L^1 , L^2 oder ein durch die genannten Gruppen (R^1 , L^1 , L^2) vervollständigter Ring, oder X einen diffusionsfestmachenden Rest enthält.

15 2. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als ED-Verbindung eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel enthält



20 worin bedeuten

R^1 $-OR^2$, $-SR^2$, $-NHR^3$

R^2 Wasserstoff oder einen unter den Bedin-

gungen der photographischen Entwicklung
hydrolysierbaren Rest

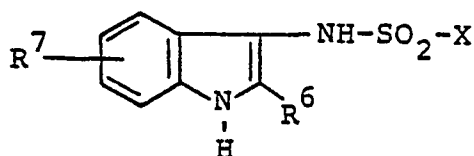
- 5 R^3 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Acyl oder einen Rest, der zusammen mit R^4 oder mit R^5 oder mit R^4 und R^5 ein Ringsystem mit mindestens einem 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring vervollständigt
- 10 R^4 Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl, Aryl, Acyl, einschließlich solcher Alkyl-, Aryl- und Acylreste, die zusammen mit wenigstens einem der Reste R^1 und R^5 ein Ringsystem mit mindestens einem 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring vervollständigen, oder ein Stickstoffatom mit zwei Substituenten, von denen der eine ein Wasserstoffatom ist oder ein Alkyl-, Aryl- oder Acylrest, einschließlich solcher Alkyl-, Aryl- und Acylreste, die zusammen mit R^1 einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heteroring mit mindestens einem Stickstoffatom vervollständigen, und von denen der andere ein Wasserstoffatom ist oder ein Rest, der zusammen mit R^5 einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heteroring mit mindestens einem Stickstoffatom vervollständigt, wobei die beiden Substituenten am Stickstoff nicht gleichzeitig Wasserstoff sein können,
- 20
- 25

5 R^5 Wasserstoff oder einen Rest, der zusammen mit R^1 einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring oder zusammen mit R^4 einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring vervollständigt

X einen beliebigen nichtfarbigen organischen Rest,

10 wobei wenigstens einer der Reste R^1 , R^4 , R^5 oder ein Substituent an einem durch mindestens zwei der genannten Reste vervollständigten Ring, oder die Gruppe X einen diffusionsfestmachenden Rest enthält.

15 3. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als ED-Verbindung eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel enthält,



worin bedeuten

20 X einen beliebigen nichtfarbigen organischen Rest

R^6 Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl, Aryl, Carb-
amoyl oder Sulfonylamino ($-NH-SO_2-R$,
wobei $R = \text{Alkyl, Aryl oder Aralkyl}$)

R^7 Wasserstoff oder Alkyl, Aryl, Aralkyl,
Halogen, NO_2 , CN , $COOH$, $COOR$, Carbamoyl,
 SO_3 , Sulfamoyl, Acylamido, OH , OR , Acyl-
oxy, wobei $R = \text{Alkyl, Aryl oder Aralkyl}$,

und wobei mindestens einer der Reste R^6 , R^7 und X
einen diffusionsfestmachenden Rest enthält.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>DE - A1 - 2 809 716</u> (KODAK) + Seiten 36, 49-60, 105, 106, Formeln BEND 1-5 + --	1	G 03 C 5/54 G 03 C 7/30 G 03 C 7/32
A	<u>DE - A1 - 2 806 196</u> (AGFA) + Seite 6, Zeilen 1-7; Seite 12, Formel VIII + --	1	
P	<u>US - A - 4 197 080</u> (KODAK) + Spalten 9, 11, Formeln + & US-H-998 006 (02-09-1980) --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
	<u>FR - A1 - 2 424 566</u> (KODAK) (23-11-1979) + Seiten 9-11, Formeln + ----	1	G 03 C
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 28-01-1981	Prüfer SALTEN